

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>

G 03 C 7/413

識別記号

庁内整理番号

7915-2H

④公開 平成2年(1990)6月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全20頁)

④発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真画像の形成方法

②特 願 昭63-315948

②出 願 昭63(1988)12月13日

②発 明 者 吉 沢 友 海 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑦出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

## 明 細 書

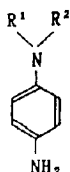
## 1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真画像の形成方法

## 2. 特許請求の範囲

カラー用カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層支持体上に塗布してなる感光材料を、露光後、カブリ剤の存在下で発色現像処理してカラー画像を形成する方法において、該現像液の発色現像主薬が下記一般式〔I〕で表される化合物から選ばれる少なくとも一つを含有し、かつ、pHが11.5以下で処理されることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真画像の形成方法。

一般式〔I〕



〔式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれアルキル基を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は同じであっても、異なっていてよく、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が互いに結合して環を形成して

もよい。〕

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、詳しくは、カブリ剤の存在下で発色現像するハロゲン化銀カラー写真画像の形成方法に関するものである。

〔発明の背景〕

従来より、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の発色現像主薬として、パラフェニレンジアミン系化合物を用いることはよく知られており、例えば Photographic Science and Engineering.

8(3)125.1964年などに詳しく記載されている。

発色現像主薬は、ハロゲン化銀を現像することにより酸化体となって、カラー用カプラーとカップリングし色素を生成するものである。そのためカラー用感光材料の仕上がり色調を大きく左右することから、カラー用印画紙など直接鑑賞用に供される感光材料においては、発色現像主薬ならびにカプラーの選択は極めて重要な要素となる。

このような背景の中で最近、印刷用のカラーブルーフとして、ハロゲン化銀カラー写真感光材料が操作が簡便でしかも安価であることから注目されてきている。

カラーブルーフに要求される最大の条件は、イエロー、マゼンタ及びシアンの色素が、それぞれ色濁りがなくシャープな分光吸収特性を有していることと、ハイライト部の画像再現性が優れることなどが挙げられ、ポジ原稿に忠実なカラーブルーフが望まれている。

このようなカラーブルーフ用ハロゲン化銀カラー写真感光材料としては、現在、直接ポジ型の内部潜像型ハロゲン化銀写真感光材料と通常のネガポジ型ハロゲン化銀写真感光材料とがある。このうち前者の内部潜像型ハロゲン化銀写真感光材料とは、画像露光時まではカブリ(一般には表面カブリ)を与えない内部潜像型乳剤を用い、画像露光後カブリ処理(造核処理)を施し、次いで表面露光後カブリ処理を施しながら表面現像を行うことにより、ポジ画像をえることができるものである。

ハロゲン化銀結晶粒子内に生じた光電子は粒子内部に選択的に捕獲され、内部潜像が形成される。この内部潜像は電導帯にある電子に対して有効な捕獲中心として働くので、露光された粒子においては、その後のカブリ現像過程で注入される電子は内部に捕獲され潜像を捕力することになる。この場合、潜像はすべて内部にあるので現像されない。一方画像露光を受けなかった粒子においては、注入された少くとも一部の電子は粒子表面に捕獲され、該粒子は表面現像によって現像される。

前記公知の技術を用いることによってポジ画像を形成する写真感光材料を作ることではできるが、これらの写真感光材料を各種の写真分野に応用させるためには、より一層の写真性能の改善が望まれている。

なお、このような直接ポジ型乳剤と併行して通常のネガポジ方式のハロゲン化銀乳剤も校正用カラーブルーフとして用いられており、ハロゲン化銀組成は、一般的に使用されているカラー印画紙用とまったく同一のハロゲン化銀組成から構成さ

る。

上記のカブリ処理は、全面露光を与えることでもよいし、カブリ剤を用いて化学的に行ってもよいし、又強力な現像液を用いてもよく、更に熱処理等によってもよい。尚、前記の内部潜像型ハロゲン化銀乳写真乳剤とは、ハロゲン化銀結晶粒子の主として内部に感光核を有し、露光によって粒子内部に潜像が形成されるようなハロゲン化銀写真乳剤をいう。

この技術分野については、種々の技術がこれまでに知られている。例えば、米国特許2,592,250号、同2,466,957号、同2,497,875号、同2,588,982号、同3,761,266号、同3,761,276号、同3,796,577号及び英国特許1,151,363号等に記載されている方法が知られている。

又、ポジ像の形成機構については、例えばフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photographic Science and Engineering)20巻,158頁(1976)に記載されているように次のように考えられている。画像露光によってハロゲ

れている。

しかしながら、これら感光材料を校正用カラーブルーフに適用した場合、いくつかの問題が見いだされた。

則ち、印刷用カラーブルーフとして、内部潜像型直接ポジ感光材料に、三色分解した網点画像を介して画像露光したのち、前述の全面露光による光カブリ処理を施しポジ画像を作成すると、画像の微少網点の再現が充分でなかったり、或は画像露光後、カブリ剤の存在下でポジ画像を作成すると、発色色素の分光吸収特性がシャープでなかったりするなど、印刷用を対象としての感光材料に供するには種々の技術的問題点を抱えていた。

又、通常のネガポジ方式のカラー感光材料に網点画像を介してポジ画像を作成した場合も、ハイライト部分の網点再現が優れず、同様に改良が強く望まれていた。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、色再現性の優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像形成方法を提供するこ

とである。

具体的に本発明の第一の目的は、色素画像の分光吸収特性がシャープで、副吸収の少ないカラー画像を形成し得るハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像形成方法を提供することである。本発明の第二の目的は、ハイライト部分の微少網点再現性が優れ、かつ、発色色素がシャープな分光吸収特性を示すカラーブルー用のハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像形成方法を提供することである。その他の目的は、以下の明細にて明らかとなる。

#### 〔発明の構成〕

本発明者等は、上記の目的が「カラー用カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層支持体上に塗布してなる感光材料を、露光後、カプリー剤の存在下で発色現像処理してカラー画像を形成する方法において、該現像液の発色現像主薬が下記一般式〔I〕で表される化合物から選ばれる少なくとも一つを含有し、かつ、pHが11.5以下で処理されることを特徴とするハロゲン化銀カ

アルカリ金属原子、アンモニウムなどのカチオンを表わし、 $n$ は1～3である。

又、 $R^1$ と $R^2$ が窒素原子と共に形成してもよいヘテロ環化合物としては、モルホリンなど挙げられる。

上記一般式〔I〕の化合物は、通常、塩形成の形で用いられる。塩としては例えば塩酸塩、硫酸塩、 $p$ -トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。

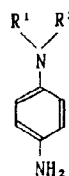
上記一般式〔I〕の化合物で、本発明に好ましく用いられるものとしては、 $R^1$ 又は $R^2$ の一方が前述の水溶性置換基を有したアルキル基の化合物である。

特に好ましいものは、 $R^1$ がヒドロキシアルキル基で $R^2$ が非置換のアルキル基を有した $p$ -フェニレン-ジアミンである。

以下、本発明に用いられる一般式〔I〕の発色現像主薬の具体的化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ラー写真画像の形成方法によって達成することを見だし、本発明をなすに至った。

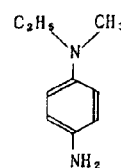
#### 一般式〔I〕



〔式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれアルキル基を表し、 $R^1$ と $R^2$ は同じであっても、異なってもよく、 $R^1$ と $R^2$ が互いに結合して環を形成してもよい。〕

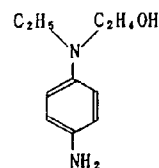
式中の $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれアルキル基を表すが、このアルキル基は置換基を有するものを含む。置換基としては、置換可能な任意のものが挙げられるが、好ましくは水溶性置換基で例えば、 $-OH$ 基、 $-COOM$ 基、 $-SO_3M$ 基、 $-OR^3$ 基、 $-NHSO_2R^4$ 基、 $-NHCOR^5$ 基及び $-O(CH_2CH_2O)_nR^6$ 基などが好ましい。ここで $R^1$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は炭素数1～6のアルキル基を表わし、 $R^3$ は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 $M$ は水素原子又は

#### 〔I-1〕



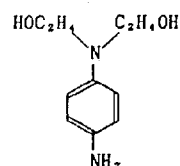
・ $H_2SO_4$ ・ $N_2O$

#### 〔I-2〕



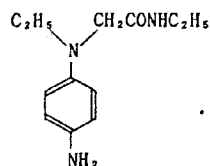
・ $H_2SO_4$

#### 〔I-3〕



・ $H_2SO_4$

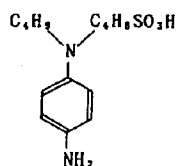
#### 〔I-4〕



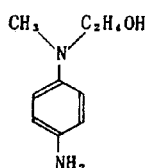
・2  $CH_3$ -- $SO_3H$



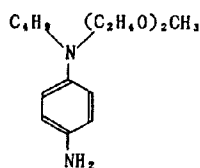
( I - 5 )

· H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

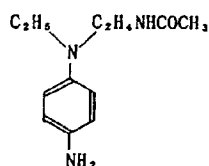
( I - 6 )

·  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

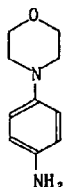
( I - 7 )

· H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

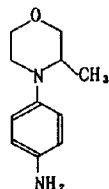
( I - 8 )

·  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

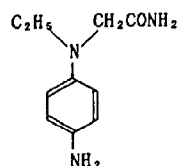
( I - 13 )

· 2 CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H

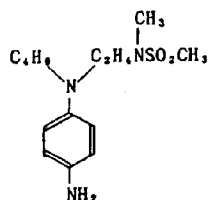
( I - 14 )

· 2 CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H

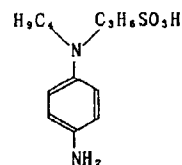
( I - 15 )

·  $\frac{3}{2}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

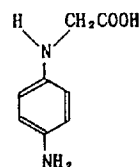
( I - 16 )

· H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

( I - 9 )

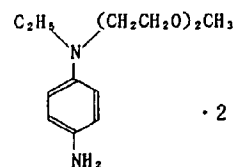
·  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

( I - 10 )

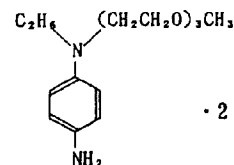


· HCl

( I - 11 )

· 2 CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H

( I - 12 )

· 2 CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H

上記に例示した発色現像主薬の中でも本発明に用いて特に好ましいものは ( I - 2 ) の化合物である。

本発明に用いられる一般式 [ I ] の化合物は J. Am. Chem. Soc. 73 巻 3100 に記載されている方法に従って合成することができる。

現像液中の全現像主薬のうち一般式 [ I ] の化合物の含有率は 55 モル % 以上であるが、好ましくは 70 モル % 以上であり、より好ましくは 80 モル % 以上であり、最も好ましくは 90 モル % 以上である。

一般式 [ I ] の化合物の発色現像液中への添加量は発色現像液 1 ℓ 当り  $0.5 \times 10^{-2}$  モル以上であることが必要で、好ましくは  $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1}$  モル範囲であり、より好ましくは  $1.5 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-2}$  モルの範囲である。

本発明の前記現像主薬を含有する発色現像液には以下の現像液成分を含有させることができる。

例えば、保恒剤として、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン系などが用いることができ、その他特開昭 56-32140 号、同 56-75647 号、同 56-94349 号、同

59-160142号などに記載されている化合物を併用することができる。

本発明における画像形成方法では、発色現像液のpHが11.5以下が好ましく、より好ましくは11.5から9.5である。

現像液pHが11.5以上であると現像液の保存性が悪くなり、着色が多くなったり、タールが生成したり、現像済み試料の最高濃度が低下しやすくなったりする。

又、9.5以下であると現像液の保存安定性は向上するが、本発明の目的とするカラーブルーフとしての写真特性は得られない。

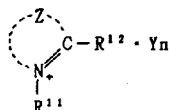
現像液の温度は、20～50℃の間で処理してよく、好ましくは30～40℃である。

次に本発明に用いるカブリ剤としては、従来より、内潜型ハロゲン化銀を造核する目的で開発された化合物すべてが適用できる。造核剤としては、例えば「リサーチ・ディスクロージャー」(Research Disclosure)誌No.22,534(1983年1月発行50～54頁)に記載されている物があり、これら

のリサーチ・ディスクロージャー誌No.22,534や特公昭49-38164号、同52-19452号、同52-47326号、特開昭52-69613号、同52-3426号、同55-138742号、同60-11837号、米国特許4,306,016号、及び「リサーチ・ディスクロージャー」誌No.23,213(1983年8月発行267～270頁)などに記載のものが挙げられる。

本発明に有用なカブリ剤は、好ましくは下記の一般式〔Ⅱ〕、〔Ⅲ〕又は〔Ⅳ〕で表わされる化合物である。

一般式〔Ⅱ〕



(式中、Zは5ないし6員の複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、Zは置換基で置換されていてよい。R<sup>11</sup>は脂肪族基であり、R<sup>12</sup>は水素原子、脂肪族基又は芳香族基である。)但し、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>及びZで表わされる基のうち、少なくとも一つは、アルキニル基、アシル基、ヒド

ラジン系化合物と四級複素環化合物及びその他の化合物の三つに大別される。

まずヒドラジン系化合物としては、例えば前記のリサーチ・ディスクロージャー誌No.15,162(1976年11月発行76～77頁)及び同誌No.23,510(1983年11月発行346～352頁)に記載されているものが挙げられる。更に具体的には下記の特許明細書に記載のものを挙げるができる。まずハロゲン化銀吸着基を有するヒドラジン系カブリ剤の例としては、米国特許4,030,925号、同4,080,207号、同4,031,127号、同3,718,470号、同4,269,929号、同4,276,364号、同4,278,748号、同4,385,108号、同4,459,347号、英国特許2,011,391B号、特開昭54-74729号、同55-163533号、同55-74536号及び同60-179734号などに記載のものが挙げられる。

その他のヒドラジン系カブリ剤としては、例えば特開昭57-86829号、米国特許4,560,638号、同4,478号、更には同2,563,785号及び同2,588,982号に記載の化合物が挙げられる。

次に四級複素環系化合物としては、例えば前記

ラジン基又はヒドラゾン基を含むか、又はR<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>とで6員環を形成し、ジヒドロビリジニウム骨格を形成する。

更に、Zで完成される複素環としては、例えばキノリニウム、ベンゾチアゾリウム、ベンズイミダゾリウム、ビリジニウム、チアゾリウム、ナフトチアゾリウム、ベンゾセレナゾリウム、ナフトオキサゾリウム及びベンズオキサゾリウム核が挙げられる。

ヒドラジン基としては、置換基としてなかでもアシル基やスルホニル基を有するものが好ましい。

ヒドラゾン基としては、置換基として脂肪族基や芳香族基を有するものが好ましい。

アシル基としては、例えばホルミル基や脂肪族もしくは芳香族ケトンが好ましい。

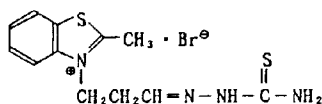
R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>又は、Zのいずれかが有するアルキニル置換基としては、好ましくは炭素数2～18個のもので、例えばエチニル基、プロパルギル基、2-ブチニル基、1-メチルプロパルギル基、1,1-ジメチルプロパルギル基、3-ブチニル基、4

-ペンチニル基などである。

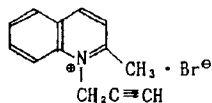
$R^{11}$ ,  $R^{12}$ 及びZで表わされる基又は環への置換基の少なくとも1つは、アルキニル基又はアシル基である場合、或いは $R^1$ と $R^2$ とが連結してジヒドロピリジニウム骨格を形成する場合は好ましく、更に $R^{11}$ ,  $R^{12}$ 及びZで表わされる基又は環への置換基としてアルキニル基を少なくとも一つ含む場合が最も好ましい。

次に一般式〔II〕で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

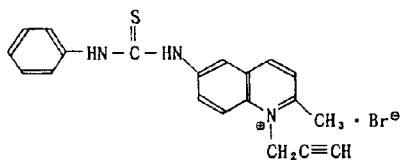
II-1



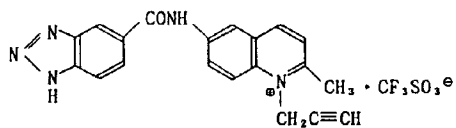
II-2



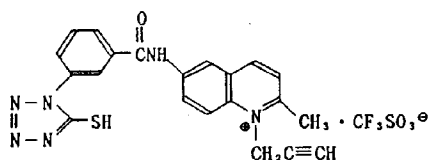
II-8



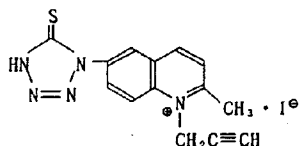
II-9



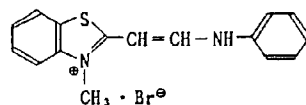
II-10



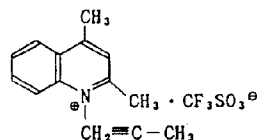
II-11



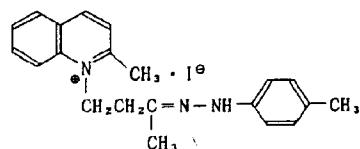
II-3



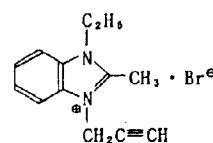
II-4



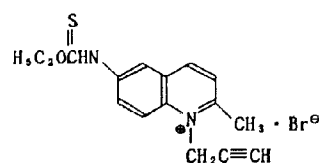
II-5



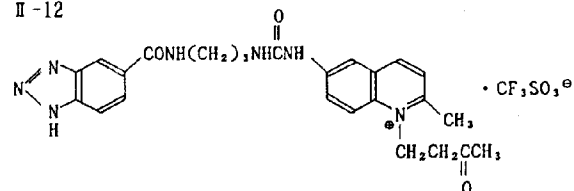
II-6



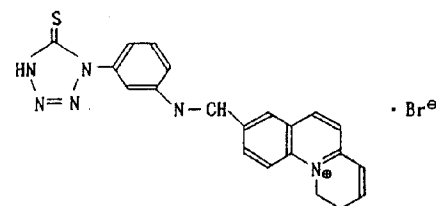
II-7



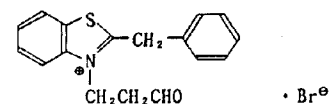
II-12



II-13

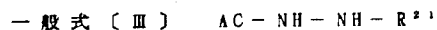


II-14



以上の化合物は、例えばリサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) 誌No.22,534 (1983年1月発行、50~54頁) に引用された特許、及び米国特許4,471,044号等に記載された方法及びその類似の方法で合成できる。

次に本発明に有用なカブリ剤として下記一般式〔Ⅲ〕について詳述する。



$\text{R}^{21}$ はアリール基又はヘテロ環基を表わし、これらの基の3級炭素にヒドラジンの窒素原子が結合している。

$\text{R}^{21}$ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、ヘテロ環基としては、ピリジル基、キノリニル基、チアゾリル基、ベンツチアゾリル基、ナフトチアゾリル基、オキサゾリル基、ベンツオキサゾリル基、ナフトオキサゾリル基、イミダゾリル基、ベンツイミダゾリル基、ナフトイミダゾリル基等が挙げられる（これらのヘテロ環基の2位の3級炭素原子にヒドラジンの窒素原子が結合している。）。

ACは水素原子、 $-\text{C}-\text{R}^{22}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{22}$ 、 $-\text{C}-\text{R}^{22}$ 又は $-\text{C}-\text{R}^{22}$ を表わす。ここで $\text{R}^{22}$ は水素原子、炭素数20までのそれぞれ置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニ

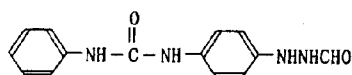
ル基、置換基を有してもよいアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基等）又は $-\text{N}-$ 基を表わす。（ここで $\text{R}^{24}$ 及び $\text{R}^{25}$ はそれぞれ水素原子、炭素数1～20のアルキル基又はアリール基を表わす。但し、 $\text{R}^{24}$ と $\text{R}^{25}$ でヘテロ環を形成してもよい。） $\text{R}^{23}$ は $\text{R}^{22}$ と同じ基又はヒドロキシル基を表わす。

代表的な $\text{R}^{22}$ としては、水素原子、メチル基、エチル基、オクチル基、トリフロロメチル基、パーフルオロプロピル基、フェニル基、トリル基、クロロフェニル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基等が挙げられる。

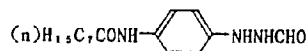
代表的な $\text{R}^{24}$ 及び $\text{R}^{25}$ としては、水素原子、メチル基、エチル基等の炭素数20までのアルキル基、 $\text{R}^{24}$ と $\text{R}^{25}$ でモルホリノ、ピペラジノ、ピロリジノ等を形成するヘテロ環基が挙げられる。

次に上記一般式〔Ⅲ〕で示される具体的化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

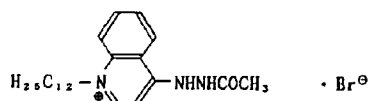
Ⅲ-1



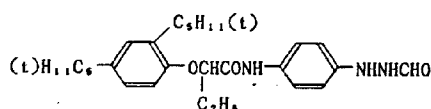
Ⅲ-2



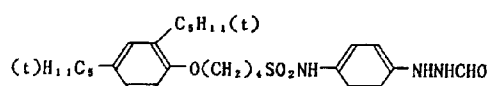
Ⅲ-3



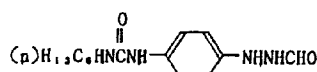
Ⅲ-4



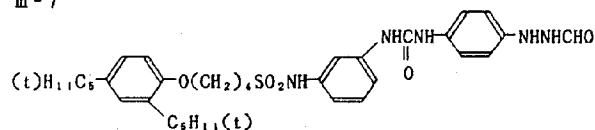
Ⅲ-5



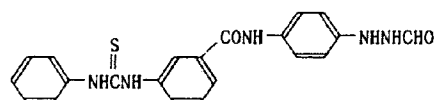
Ⅲ-6



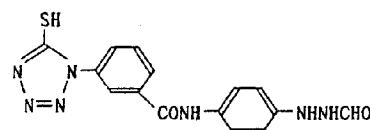
Ⅲ-7



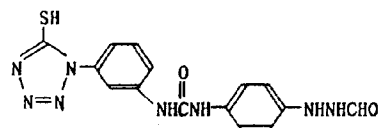
Ⅲ-8



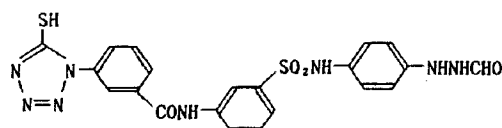
Ⅲ-9



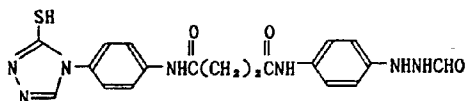
Ⅲ-10



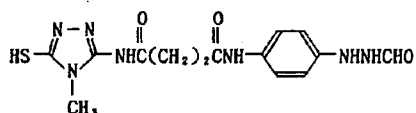
Ⅲ-11



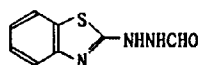
III-12



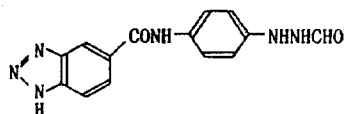
III-13



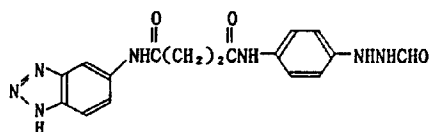
III-14



III-15



III-16

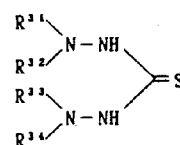


ルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基又はアルコキシカルボニル基を表し、 $R^{32}$ 及び $R^{33}$ は、それぞれ水素原子、飽和もしくは不飽和の脂肪族基、アリール基又は複素環基を表す。但し、 $R^{31}$ は $R^{32}$ と一緒に、メチリデン基を形成してもよく、該メチリデン基はアルキル基、アリール基、複素環基等により置換されていてもよい。又、 $R^{31}$ は $R^{34}$ と一緒に5員ないし6員環を形成してもよく、例えば1,2,3,4-テトラゾリジン-5-チオン環、ヘキサハイドロ-1,2,4,5-テトラジン-3-チオン環等の複素環を形成してもよい。これらの複素環形成のために必要な基は一般にメチレン基であるが、このメチレン基はモノ置換又はジ置換されていてもよく、この場合の置換基の例には、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基が挙げられる。又、この様な置換基2個（例えば2個のアルキル基）が該メチレン基の炭素原子と一緒になる環を形成してもよく、この環の例としては、例えばシクロペンタン環、シクロヘキサン環、3,

本発明で用いられる一般式〔Ⅲ〕で表わされる化合物の合成法は、例えばリサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) 誌No.15,162 (1976年11月 76~77頁)、同誌No.22,534 (1983年1月50~54頁) 及び同誌No.23,510 (1983年11月346~352頁) に記載されている特許や米国特許4,080,207号、同4,269,924号、同4,276,364号、などに記載された方法を参照することにより容易に得られる。

又、他の好ましいカブリ剤としては、下記一般式〔Ⅳ〕で表される化合物がある。

一般式〔Ⅳ〕



$R^{31}$ 及び $R^{34}$ は、それぞれ水素原子、飽和もしくは不飽和の脂肪族基、アリール基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルカルバモイル基、アリールカ

3,5-トリメチルシクロヘキサン環、シクロドデカン環、インダン環の様な炭素環、及び例えばピペリジン環の様な複素環が挙げられる。

前記の飽和脂肪族基の例としては、アルキル基が挙げられるが、このアルキル基は炭素原子18個以下の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基でありうる。又、アルキル基は置換基をもっているてもよく、置換基の例としてはカルボキシル基、カルバモイル基、ニトリル基が挙げられる。

又、前記のオレフィン型不飽和脂肪族基の例にはアリル基が挙げられる。

前記アリール基の特に好ましい例にはフェニル基が挙げられる。このフェニル基は、例えばハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルファモイル基、アミノ基、アルキル基で置換されていてもよく、2種以上の組み合わせであってもよい。

前記 $R^{31}$ 及び $R^{34}$ で挙げたアシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アル

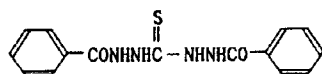


キルスルファモイル基、アリアルスルファモイル基、アルコキシカルボニル基の例としては、例えばホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、フェニルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、ジメチルスルファモイル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

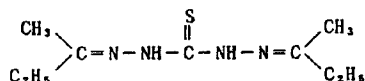
複素環基としては窒素、酸素、イオウ等の原子を含有する5員又は6員の基が挙げられ、例えばフリル等の基が挙げられる。

以下に、一般式〔Ⅳ〕で挙げられる化合物の具体例を挙げる。

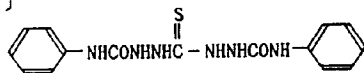
〔Ⅳ-1〕



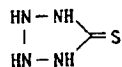
〔Ⅳ-2〕



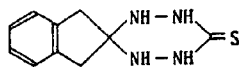
〔Ⅳ-8〕



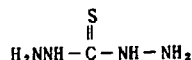
〔Ⅳ-9〕



〔Ⅳ-10〕



〔Ⅳ-11〕

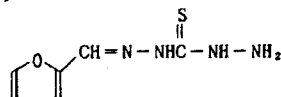


上記一般式〔Ⅳ〕で表されるカブリ剤の合成方法については、米国特許4,139,387号、リサーチ・ディスクロージャー15750 (1977)等の明細書に示されている。

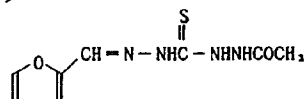
上記カブリ剤は、現像液中に添加されてもよく、又写真感光材料中に添加されてもよいが好ましくは写真感光材料中に添加される。

一般式〔Ⅱ〕、〔Ⅲ〕又は〔Ⅳ〕で表されるカ

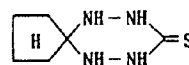
〔Ⅳ-3〕



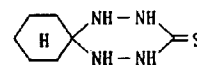
〔Ⅳ-4〕



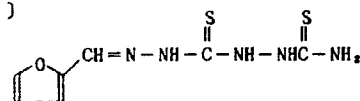
〔Ⅳ-5〕



〔Ⅳ-6〕



〔Ⅳ-7〕



ブリ剤を写真感光材料中に添加する際の添加量は、化合物の化学構造によって異なるが、用いられるハロゲン化銀乳剤の種類、特性や、現像条件によって広い範囲にわたって変化し得る。

通常ハロゲン化銀1モルに対して、好ましくは0.5mg~5gであり、更に好ましくは1mg~3gの範囲である。

カブリ剤は、ハロゲン化銀乳剤層に含有されるのが好ましいが、乳剤層に近接する他の親水性コロイド層に含有されてもよい。この場合の添加量は乳剤層に添加する場合に準じる量であればよい。

尚、本発明の前記カブリ剤は、カブリ作用を促進する目的で後述するカブリ促進剤を用いてもよい。

カブリ促進剤としては、例えばリサーチ・ディスクロージャーRD-15162号に記載のヘテロ環化合物、米国特許3,227,552号、同4,279,987号記載のハイドロキノン類、リサーチ・ディスクロージャーRD-21206号記載のキノン類、米国特許4,150,993号、特開昭58-174757号記載のアミン類、特開昭

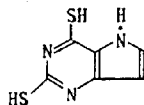
55-21013号、同55-65944号記載のカテコール類、特開昭60-260039号、リサーチ・ディスクロージャー16936号記載の酸化剤或いは、下記にしめしたV-1～14のメルカプトアザインデン類及び一般式〔VI〕の化合物などが挙げられる。

メルカプトアザインデン類のうちトリアザインデン化合物、テトラアザインデン化合物又はペンタアザインデン化合物としては、例えば、5H-ピロロ〔3,2-d〕ピリミジン類、1H-イミダゾ〔4,5-b〕ピリジン類、1H-ピロロ〔2,3-d〕ピリダジン類、s-トリアゾロ〔4,3-a〕ピリジン類、s-トリアゾロ〔1,5-a〕ピリミジン類、1H-イミダゾ〔4,5-d〕ピリミジン類、s-トリアゾロ〔4,3-a〕ピリミジン類、s-トリアゾロ〔4,3-c〕ピリミジン類、s-トリアゾロ〔4,3-b〕ピリダジン類、1H-ピラゾロ〔3,4-d〕ピリミジン類、v-トリアゾロ〔4,5-d〕ピリミジン類、テトラゾロ〔1,5-a〕ピリミジン類等が挙げられる。

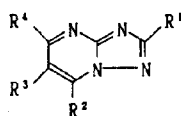
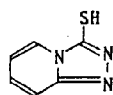
これら複素環化合物に少なくとも一つ含有され

以下に本発明で使用できるこれらの具体的化合物を示す。

V-1



V-2



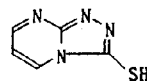
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
V-3	-SH	H	-H	-H
V-4	-SH	-CH <sub>3</sub>	-H	-H
V-5	-H	-SH	-H	-H
V-6	-H	-SH	-H	-CH <sub>3</sub>
V-7	-H	-SH	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
V-8	-H	-SH	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>
V-9	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-SH	-H	-CH <sub>3</sub>
V-10	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-SH

るメルカプト基としては-SH基の他に-SH基の水素原子がアルカリ金属原子（例えばナトリウム原子、カリウム原子、等）、アンモニウム基（例えばトリメチルアンモニウム基、ジメチルベンジルアンモニウム基、等）で置換されたものであってもよい。

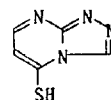
本発明の化合物のうち好ましい複素環としてはs-トリアゾロ〔4,3-a〕ピリミジン類、s-トリアゾロ〔1,5-a〕ピリミジン類、s-トリアゾロ〔4,3-c〕ピリミジン類、s-トリアゾロ〔4,3-b〕ピリダジン類が挙げられる。

本発明で使用されるメルカプトアザインデン化合物はザ・ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー(The Journal of Organic Chemistry), 24 779~801 (1959)、同誌25, 861~866 (1960)、米国特許2,152,460号、同2,713,541号、同2,743,181号、同2,743,180号、同2,887,378号、同2,935,404号、同2,444,609号、同2,933,388号、同2,891,862号、同2,861,076号、同2,735,769号等に記載されている方法を参考にして容易に合成できる。

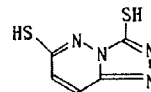
V-11



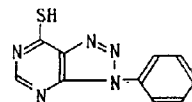
V-12



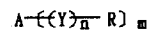
V-13



V-14



一般式〔VI〕



式中、Aはハロゲン化銀に吸着する基を表わす。ハロゲン化銀に吸着する基としては複素環に結合するメルカプト基を有する化合物、イミノ銀生成可能な複素環化合物又はメルカプト基を有する炭化水素化合物が挙げられる。

複素環に結合するメルカプト化合物の例として

は例えば置換又は無置換のメルカプトアゾール類 (例えば 5-メルカプトテトラゾール類、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール類、2-メルカプトイミダゾール類、2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール類、5-メルカプト-1,2,4-チアジアゾール類、2-メルカプト-1,3,4-オキサジアゾール類、2-メルカプト-1,3,4-セレナジアゾール類、2-メルカプトオキサゾール類、2-メルカプトチアゾール類、2-メルカプトベンズオキサゾール類、2-メルカプトベンズイミダゾール類、2-メルカプトベンズチアゾール類、等)、置換又は無置換のメルカプトピリミジン類 (例えば、2-メルカプトピリミジン類、等) 等が挙げられる。

イミノ銀を形成可能な複素環化合物としては例えばそれぞれ置換又は無置換のインダゾール類、ベンズイミダゾール類、ベンゾトリアゾール類、ベンズオキサゾール類、ベンズチアゾール類、イミダゾール類、チアゾール類、オキサゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、アザインデン

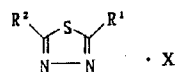
類、ピラゾール類、インドール類等が挙げられる。







メルカプト基を有する炭化水素化合物としては例えばアルキルメルカブタン類、アリールメルカブタン類、アルケニルメルカブタン類、アラルキルメルカブタン類等が挙げられる。

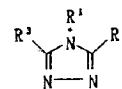
Y は水素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子から選ばれる原子又は原子群よりなる 2 価の連結基を表わす。m は 1 ~ 2 を表す。



R はチオエーテル基、アミノ基 (塩の形も含む) アンモニウム基、エーテル基又はヘテロ環基 (塩の形も含む) を少くとも一つ含む有機基を表わす。

次に一般式 [VI] で示されるメルカプト化合物の具体的化合物例を示す。

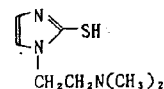


No	- R <sup>1</sup>	- R <sup>2</sup>	X
VI-1	-S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-SH	-HC2
VI-2	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	-SH	-HC2
VI-3	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCCH <sub>3</sub>	-SH	-HC2
VI-4	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-SH	-HC2
VI-5	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	-SH	-HC2
VI-6	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	-SH	-HC2
VI-7	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	-SH	-HC2
VI-8	-S(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-SH	-HC2
VI-9	-S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-SH	-HC2
VI-10	-S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-SH	-HC2
VI-11	-SCH <sub>2</sub> - 	-SH	—
VI-12	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	—
VI-13	-S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-SH	—
VI-14	-NHCNH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-SH	-HC2

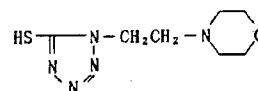


No	- R <sup>1</sup>	- R <sup>2</sup>	- R <sup>3</sup>
VI-15	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	-SH	-H
VI-16	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-SH	-H
VI-17	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	-SH	-H
VI-18	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-SH	-H

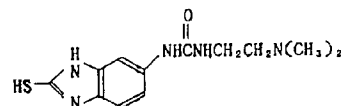
VI-19



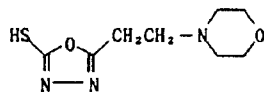
VI-20



VI-21



VI-22



一般式〔VI〕の上記カブリ促進剤は、ペリヒテ・デア・ドイツチエン・ヘミツシエン・ゲゼルシャフト (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft) 28, 77 (1895)、特開昭50-37436号、同51-3231号、米国特許3,295,976号、米国特許3,376,310号、ペリヒテ・デア・ドイツチエン・ヘミツシエン・ゲゼルシャフト (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft) 22, 568 (1889)、同29, 2483 (1896)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティ (J. Chem. Soc.) 1932, 1806、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ (J. Am. Chem. Soc.) 71, 4000 (1949)、米国特許2,585,388号、同2,541,924号、アドバンシイズ・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー (Advances in Heterocyclic Chemistry) 9, 165 (1968)、オーガニックス・シンセシス (Organic Synthesis) IV, 569 (1963)

造核促進剤の添加量はハロゲン化銀1モル当たり  $10^{-6} \sim 10^{-2}$ モルが好ましく、更に好ましくは  $10^{-5} \sim 10^{-2}$ モルである。

又、造核促進剤を処理液、即ち現像液或いはその前浴に添加する場合にはその1ℓ当たり  $10^{-5} \sim 10^{-2}$ モルが好ましく、更に好ましくは  $10^{-2} \sim 10^{-1}$ モルである。

本発明の前記のごときハロゲン化銀カラー写真材料は、カラー製版・印刷工程で使用する複数枚の色分解された白黒網点画像からなる校正用カラー画像(カラーブーフ)を作製するのに好適な感光材料である。このようなカラー感光材料印画紙にはカブラーから生成するカラー画像の色相が印刷によって得られるカラー画像の色相に近似することが求められるので、本発明のカラー写真材料は最も適している。

次に、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光層に用いられるハロゲン化銀乳剤について述べる。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、ハロゲ

ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ (J. Am. Chem. Soc.) 45, 2390 (1923)、ヘミシエ・ペリヒテ (Chemische Berichte) 9, 465 (1876)、特公昭40-28496号、特開昭50-89034号、同63-106656号、米国特許3,106,467号、同3,420,670号、同2,271,229号、同3,137,578号、同3,148,066号、同3,511,663号、同3,060,028号、同3,271,154号、同3,251,691号、同3,598,599号、同3,148,066号、特公昭43-4135号、米国特許3,615,616号、同3,420,664号、同3,071,465号、同2,444,605号、同2,444,606号、同2,444,607号、同2,935,404号等に記載されている方法に準じて合成できる。

上記メルカプトアザインデン及び一般式〔VI〕のカブリ促進剤は、感光材料中或いは処理液中に含有させることができるが、感材中なかでも内部潜像型ハロゲン化銀乳剤やその他の親水性コロイド層(中間層や保護層など)中に含有させるのが好ましい。特に好ましいのはハロゲン化銀乳剤中又はその隣接層である。

ン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀及び塩化銀等の通常ハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものをを用いることができる。

ハロゲン化銀粒子の組成は、粒子内部から外部に至るまで均一なものであってもよいし、粒子内部と外部の組成が異なってもよい。又、粒子内部と外部の組成が異なる場合、連続的に組成が変化してもよいし、不連続であってもよい。

ハロゲン化銀粒子の粒子径は特に制限はないが、迅速処理性および感度等、他の写真性能等考慮すると、好ましくは0.2乃至1.6 $\mu$ m、更に好ましくは0.25乃至1.2 $\mu$ mの範囲である。

ハロゲン化銀粒子の粒子径の分布は、多分散であってもよいし、単分散であってもよい。

本発明のハロゲン化銀写真乳剤には公知の写真用添加剤を使用することができる。

公知の写真用添加剤としては例えば下表に示したリサーチ・ディスクローダーのRD-17643及びRD-18716に記載の化合物があげられる。

以下空白

添 加 剤	RD-17643		RD-18716	
	頁	分類	頁	分類
化学増感剤	23	III	648-	右上
増感色素	23	IV	648右-	右上
現像促進剤	29	IX	648-	右上
カブリ防止剤	24	VI	649-	右下
安 定 剤	"		"	
色汚染防止剤	25	VII	650	左-右
画像安定剤	25	VII		
紫外線吸収剤	25~26	VII	649右~650左	
フィルター染料	"		"	
増 白 剤	24	V		
硬 化 剤	26	X	651右	
塗布助剤	26~27	XI	650右	
界面活性剤	26~27	XI	650右	
可 塑 剤	27	XII	650右	
スベリ剤	"			
スタチック防止剤	27	XII	"	
マット剤	28	XVI	650右	
バインダー	26	IX	651右	

でよい2等量性のどちらでもよい。現像に伴って現像抑制剤を放出し、画像の鮮鋭性や画像の粒状性を改良するカブラーはDIRカブラーと呼ばれる。DIRカブラーに代えて、現像主薬の酸化体とカップリング反応し無色の化合物を生成すると同時に現像抑制剤を放出するDIR化合物を用いてもよい。

用いられるDIRカブラー及びDIR化合物には、カップリング位には直接抑制剤が結合したものと、抑制剤が2価基を介してカップリング位に結合しており、カップリング反応により離脱した基内での分子内求核反応や、分子内電子移動反応等により抑制剤が放出されるように結合したもの(タイミングDIRカブラー及びタイミングDIR化合物と称する)が含まれる。又、抑制剤も離脱後拡散性のものと、それほど拡散性を有していないものを、用途により単独で又は併用して用いることができる。芳香族第1級アミン現像剤の酸化体とカップリング反応を行うが、色素を形成しない無色カブラー(競合カブラーとも言う)を色素形成カブラーと併用して用いることができる。

本発明に係る感光材料の乳剤層には、発色現象処理において、芳香族第1級アミン現像剤(例えばp-フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など)の酸化体とカップリング反応を行い色素を形成する色素形成カブラーが用いられる。該色素形成カブラーは各々の乳剤層に対して乳剤層の感光スペクトル光を吸収する色素が形成されるように選択されるのが普通であり、青感性乳剤層にはイエロー色素形成カブラーが、緑感性乳剤層にはマゼンタ色素形成カブラーが、赤感性乳剤層にはシアン色素形成カブラーが用いられる。しかしながら目的に応じて上記組合せと異なった用い方でハロゲン化銀カラー写真感光材料をつくってもよい。

これら色素形成カブラーは分子中にバラスト基と呼ばれるカブラーを非拡散化する炭素数8以上の基を有することが望ましい。又、これら色素形成カブラーは1分子の色素が形成されるために4分子の銀イオンが還元される必要がある4等量性であっても、2分子の銀イオンが還元されるだけ

イエロー色素形成カブラーとしては、公知のアシルアセトアニリド系カブラーを好ましく用いることができる。これらのうち、ベンゾイルアセトアニリド系及びピバロイルアセトアニリド系化合物は有利である。

用い得る黄色発色カブラーの具体例は例えば、米国特許2,875,057号、同3,265,506号、同3,408,194号、同3,551,155号、同3,582,322号、同3,725,072号、同3,891,445号、西独特許1,547,868号、西独出願公開2,219,917号、同2,261,361号、同2,414,006号、英国特許1,425,020号、特公昭51-10783号、特開昭47-26133号、同48-73147号、同50-6341号、同50-87650号、同50-123342号、同50-130442号、同51-21827号、同51-102636号、同52-82424号、同52-115219号、同58-95346号等に記載されたものである。

マゼンタ色素形成カブラーとしては、公知の5-ピラゾロン系カブラー、ピラゾロベンツイミダゾール系カブラー、ピラゾロトリアゾール系カブラー、開鎖アシルアセトニトリル系カブラー、イ

ンダゾロン系カプラー等を用いることができる。

用い得るマゼンタ発色カプラーの具体例は、例えば米国特許2,600,788号、同2,983,608号、同3,062,653号、同3,127,269号、同3,311,476号、同3,419,391号、同3,519,429号、同3,558,319号、同3,582,322号、同3,615,506号、同3,834,908号、同3,891,445号、西独特許1,810,464号、西独特許出願(OLS)2,408,665号、同2,417,945号、同2,418,959号、同2,424,467号、特公昭40-6031号、特開昭49-74027号、同49-74028号、同49-129538号、同50-60233号、同50-159336号、同51-20826号、同51-26541号、同52-42121号、同52-58922号、同53-55122号、特願昭55-110943号等に記載のものが挙げられる。

シアン色素形成カプラーとしては、公知のフェノール系又はナフトール系カプラーを用いることができる。

例えば、アルキル基、アシルアミノ基、或いはウレイド基などを置換したフェノール系カプラー、5-アミノナフトール骨格から形成されるナフト

ール系カプラー、離脱基として酸素原子を導入した二等量型ナフトール系カプラーなどが代表される。

用い得るシアン発色カプラーの具体例は、例えば、米国特許3,779,763号、特開58-98731号、同60-37557号、米国特許2,895,826号、同60-225155号、同60-222853号、同59-185335号、米国特許3,488,193号、同60-237448号、同53-52423号、同54-48237号、同56-27147号、特公49-11572号、特開61-3142号、同61-9652~3号、同61-39045号、同61-50136号、同61-99141号、同61-105545号などに記載のものが挙げられる。

本発明の感光材料に用いることのできる支持体としては、例えば前述のRD-17643の28頁、及びRD-18716の647頁左欄に記載されているものが挙げられる。適当な支持体としてはポリマーフィルム、紙などで、これらは接着性、帯電防止性などを高めるための処理がなされていてもよい。

#### 〔実施例〕

以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発

明の実施の態様はこれらに限定されない。

#### 実施例 1

等モルの硝酸銀水溶液と臭化カリウム水溶液をゼラチン水溶液に50℃で約50分間に亘ってダブルジェット法により同時添加して、平均粒径0.3 $\mu$ mの立方体臭化銀粒子からなる乳剤を得た。この乳剤に、更に硝酸銀水溶液と塩化ナトリウム・臭化カリウム混合水溶液(モル比1:1)を同時に添加して、平均粒径0.45 $\mu$ mの臭化銀コアと塩臭化銀シェルからなる立方体コア/シェル型の内部潜像型乳剤(EM-1)を調製した。

上記乳剤のそれぞれの感光層に適したRD-1、RD-2、GD-1、およびBD-1の増感色素を添加して分光増感した後、次の表-1に示す処方各層を塗設して試料用のハロゲン化銀カラー写真材料を調製した。



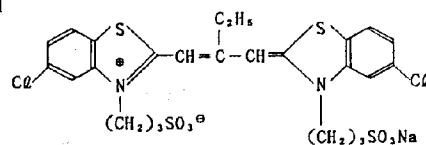
表-1

試料No1 層	構 成	添加量 (g/m <sup>2</sup> )*
第10層 (紫外線吸収層)	ゼラチン	7.8
	紫外線吸収剤(UV-1)	0.65
	紫外線吸収剤(UV-2)	1.95
	溶剤(SO-3)	1.0
	コロイダルシリカ	0.30
第9層 (青感層)	ゼラチン	14.3
	青感光性塩臭化銀乳剤(EM-1)	0.5
	増感色素(BD-1) モルAgX当り	0.2
	イエロカプラー(YC-1)	8.2
	ステイン防止剤(AS-2)	0.25
	溶媒(SO-1)	8.2
第8層 (中間層)	抑制剤(ST-1, ST-2, ST-4)	
	ゼラチン	5.4
	混色防止剤(AS-1)	0.55
第7層 (イエロ コロイド層)	溶媒(SO-2)	0.72
	ゼラチン	4.2
	イエロコロイド銀	1.02
	混色防止剤(AS-1)	0.40
	溶媒(SO-2)	0.49
第6層 (中間層)	ポリビニールピロリドンルビスコー ール K-90 (PVP)	0.47
	ゼラチン	5.4
	混色防止剤(AS-1)	0.55
	溶媒(SO-2)	0.72

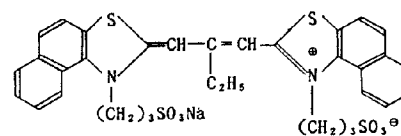
層	構 成	添加量 (g/m <sup>2</sup> )
第5層 (緑感層)	ゼラチン	13.0
	緑感光性塩臭化銀乳剤(EM-1)	0.4
	増感色素(GD-1) モルAgX当り	0.09
	マゼンタカプラー(MC-1)	2.4
	ステイン防止剤(AS-2)	0.19
	溶 媒(SO-1)	3.1
	イラジェーション防止染料(AI-1)	0.35
第4層 (中間層)	ゼラチン	7.5
	混色防止剤(AS-1)	0.55
	溶 媒(SO-2)	0.72
第3層 (赤感層)	ゼラチン	13.8
	赤感光性塩臭化銀乳剤(EM-1)	0.4
	赤感性増感色素(RD-1, RD-2) モルAgX当り	0.06
	シアンカプラー(CC-1)	0.7
	(SO-3)	0.3
	ステイン防止剤(AS-2)	0.15
	イラジェーション防止染料(AI-2)	0.25
第2層 (中間層)	ゼラチン	5.4
	混色防止剤(AS-1)	0.55
	溶 媒(SO-2)	0.72
第1層 (ハーレイショ ン防止層)	ゼラチン	6.0
	黒色コロイド銀	1.0

\* 添加量は銀換算による。

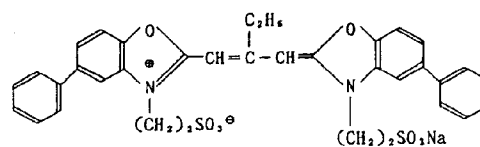
RD - 1



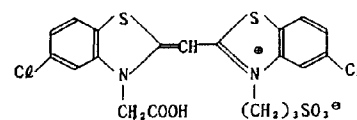
RD - 2



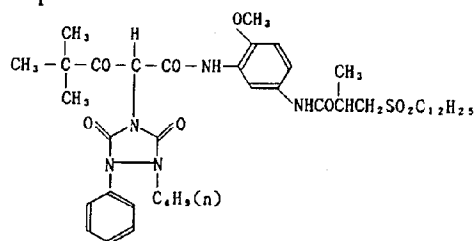
GD - 1



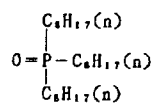
BD - 1



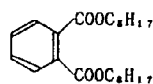
YC - 1



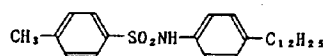
SO - 1



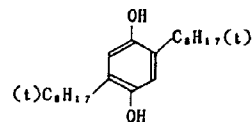
SO - 2



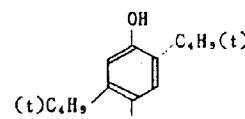
SO - 3



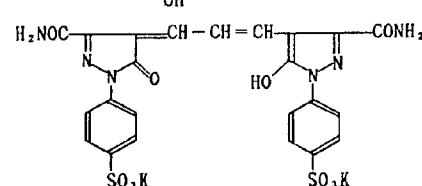
AS - 1



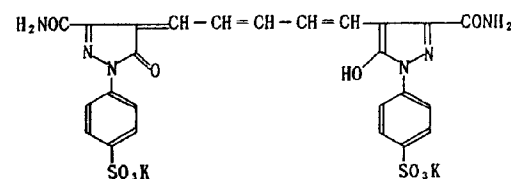
AS - 2



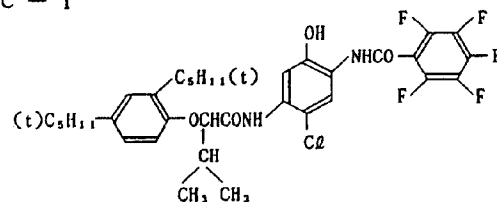
AI - 1



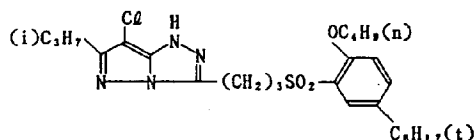
AI - 2



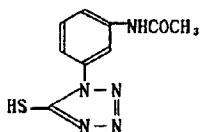
CC - 1



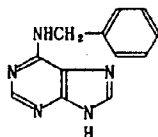
M C - 1



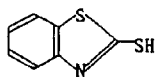
S T - 1



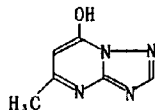
S T - 2



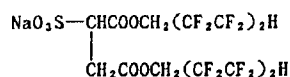
S T - 3



S T - 4



S A - 2

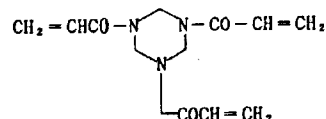


両面をポリエチレンでラミネートした支持体の表面に第1層から第10層を表-1の構成で塗布してカラー印画紙を製造した。このときの塗布助剤としてSA-1およびSA-2を用い、また、硬膜剤としてはHA-1およびHA-2を用いた。

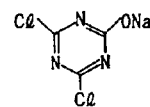
以上のようにして作製した内部潜像型直接ポジハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料No.1に対し、赤色フィルター（ラッテンNo.26）及びNDフィルターを通し白色光を露光する時にNDフィルターの濃度を調節して下記現像処理後の赤色光濃度が最小となる最低限の露光量で0.5秒間露光した時の露光条件をAとする。

次にNo.1に条件Aで露光を与えた後緑色フィルター（ラッテンNo.99）及びNDフィルターを通して白色光を露光する時にNDフィルターの濃度を調節して、下記現像処理後の緑色光濃度が最小

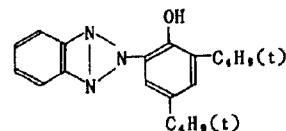
H A - 1



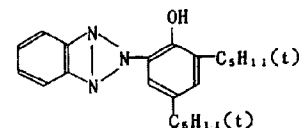
H A - 2



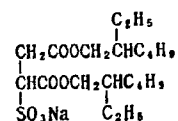
U V - 1



U V - 2



S A - 1



となる最低限の露光量で0.5秒間露光した時の露光条件（緑色フィルター使用）をBとする。

次にNo.1の試料に露光条件Aで露光を与え、更に露光条件Bで露光を与えた後、青色フィルター（ラッテンNo.98）及びNDフィルターを通し、白色光を露光する時にNDフィルターの濃度を調節して下記現像処理後の青色濃度が最小となる最低限の露光量で0.5秒間露光した時の露光条件（青色フィルター使用）をCとする。

次にNo.1の試料に条件Bで露光を与え更に条件Cで露光を与えた後、試料上に、0%から100%まで網点面積を変化させた150線の透明白黒網点画像を密着させてその上から赤色フィルター及びNDフィルターを通して白色光を露光する時にNDフィルター濃度を調節し網点面積が0%の場所で最低濃度が得られる最少限の露光量で露光した。

この露光済み試料を下記の処理工程で処理した。

処理工程（処理温度と処理時間）

(1) 浸漬（発色現像液） 38℃ 8秒



(2) カブリ露光	—	1 ルックスで10秒	水酸化カリウム	2.0g
(3) 発色現像	38℃	2分	ジエチレングリコール	15ml
(4) 漂白定着	35℃	60秒	水を加えて全量1ℓとし、pH 10.20に調整する。	
(5) 安定化処理	25~30℃	1分30秒	(漂白定着液)	
(6) 乾燥	75~80℃	1分	エチレンジアミンテトラ酢酸第2鉄	
処理液組成			アンモニウム2水塩	60g
(発色現像液)			エチレンジアミンテトラ酢酸	3g
ベンジルアルコール		15ml	チオ硫酸アンモニウム(70%溶液)	100ml
Ce <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		0.015g	亜硫酸アンモニウム(40%溶液)	27.5ml
エチレングリコール		8ml	炭酸カリウムまたは水酢酸でpH 7.1に調整し	
亜硫酸カリウム		2.5g	水を加えて全量を1ℓとする。	
臭化カリウム		0.8g	(安定化液)	
塩化ナトリウム		0.2g	5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-	
炭酸カリウム		25.0g	3-オン	1.0g
S T - 4		0.1g	エチレングリコール	10g
ヒドロキシルアミン硫酸塩		5.0g	1-ヒドロキシエチリデン-1,1	
ポリリン酸(TPPS)		2g	-ジホスホン酸	2.5g
現像主薬(例示I-2)		5.0g	塩化ビスマス	0.2g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチル			塩化マグネシウム	0.1g
ベンジスルホン酸誘導体)		1.0g	水酸化アンモニウム(28%水溶液)	2.0g

ニトリロトリ酢酸ナトリウム 1.0g

水を加えて全量を1ℓとし、水酸化アンモニウムまたは硫酸でpH 7.0に調整する。

尚、安定化処理は2槽構成の向流方式にした。

本発明の試料の作成

青感性層、緑感性及び赤感性の各ハロゲン化銀乳剤層に、下記の表-2に示したごとく本発明に係るカブリ剤とカブリ促進剤を加えた以外はNo. 1と全く同様にして試料No. 2~15を作成した。

これらの試料をNo. 1と同様に露光したのち下記工程で処理した。

処理工程

発色現像	38℃2分
漂白定着	35℃1分
安定化処理	(1)25~30℃90秒
乾燥	75~80℃1分

上記の処理液は、前記と同様のものを用いた。このようにして作成したシアンの網点画像の網点面積10%のところをルーペで観察した結果を以下の

ようにして評価した。

評価

網点の輪郭が明瞭	○
網点の輪郭がやや不明瞭で	
ぼやけて見える	△
網点の輪郭がギザギザしていて	
不明瞭である	×



表-2

内 訳	試料No	カブリ剤	添 加 量 (マイクロモル/モル Agx)	カブリ促進剤	添 加 量 (マイクロモル/モル Agx)	網点評価
〔比較試料〕	1	—	—	—	—	
〔本発明試料〕	2	II-10	4.0	V-1	400	△
〔 “ 〕	3	II-3	4.0	V-3	400	△
〔 “ 〕	4	II-6	4.0	VI-16	600	△
〔 “ 〕	5	II-9	4.0	VI-17	600	△
〔 “ 〕	6	III-7	90	V-6	400	○～△
〔 “ 〕	7	III-8	90	V-20	400	○～△
〔 “ 〕	8	III-11	90	V-22	400	○～△
〔 “ 〕	9	III-16	90	VI-1	600	○
〔 “ 〕	10	III-4	90	VI-2	600	○
〔 “ 〕	11	III-9	90	VI-8	600	○
〔 “ 〕	12	III-9	90	V-11	400	○～△
〔 “ 〕	13	III-9	90	VI-13	600	○
〔 “ 〕	14	IV-2	110	VI-1	600	△
〔 “ 〕	15	IV-6	110	VI-15	600	△

〔註〕○～△は、○と△の中間の評価(網点品質)を表わす。

表-2の結果から、本発明によれば一般式〔I〕の現像主薬を用いた場合、網点再現性が改良されることがわかる。

なお、表-2のうちの試料No. 1(比較試料)とNo. 6(本発明試料)を用いて、発色現像主薬のみ本発明外である。3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-アニリン硫酸塩を用いた以外はすべて上記実施例同様に処理した結果、網点再現性の上では差は認められなかった。

#### 実施例-2

実施例-1で用いた発色現像液のPH10.20を苛性カリでPH11.0に上げた以外は、実施例-1と全く同様に試験した結果、網点評価はいずれも良好であった。

#### 実施例-3

ポリエチレンで両面をラシネートした紙支持体上に下記のハロゲン化銀乳剤を塗布してネガ型ハ

ロゲン化銀カラー写真感光材料を作製した。

#### ハロゲン化銀乳剤塗布液の作製

平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の塩臭化銀乳剤(Br:Cl=4:1)を適度の金硫黄増感後、GD-1を $2\times 10^{-4}$ モル/モル $\text{AgNO}_3$ 添加した後、ST-4及びゼラチンを添加した後、MC-1とSO-1を同時に酢酸エチルで溶解し、SA-1の存在下でゼラチン水溶液中に分散した分散液を添加した。

次に表-3のようにカブリ剤を添加した後、SA-2及びHA-2を添加した。

塗布銀量	銀に換算して	0.2g/m <sup>2</sup>
ゼラチン量		1.25g/m <sup>2</sup>
MC-1(マゼンタカブラー)		0.62g/m <sup>2</sup>

上記により塗布乾燥した試料に、網点面積を0%から100%まで変化させた150線の透過型白黒網点画像を密着して、網点面積100%において最低濃度を得られる最大の露光量で緑色光を露光した後、実施例-1のNo.2～15と同様の処理を行い、網点面積の10%のところをルーペで観察した結果を下記の表-3に示した。

ただし現像液の現像主薬は表 3 に記載したよう  
に変化し、ジエタノールアミンをいずれの現像液  
にも 30g/l 添加した。

表 - 3 の結果から、通常のネガポジ型乳剤を用  
いても本発明の方法によれば、網点性及び発色色  
素の分光吸収特性が改良されていた。



表 - 3

内 容	試料 No.	現像主薬	カブリ剤	添 加 量 (マイクロモル/モル Agx)	網点評価	色素の分光特性
〔比較例〕	16	I-2	—	—	△	副吸収なく良好
〔本発明〕	17	〃	Ⅲ-9	20	○	〃
〔 〃 〕	18	〃	Ⅵ-2	30	○~△	〃
〔比較例〕	19	I-6	—	—	△	〃
〔本発明〕	20	〃	Ⅱ-6	1.0	○~△	〃
〔 〃 〕	21	〃	Ⅲ-4	20	○~△	〃
〔比較例〕	22	I-15	—	—	△	〃
〔本発明〕	23	〃	Ⅳ-15	20	○~△	〃
〔 〃 〕	24	〃	Ⅲ-6	20	○~△	〃
〔比較例〕	25	比較・CD	—	—	△	副吸収あり・不良
〔 〃 〕	26	〃	Ⅲ-9	20	△	〃 〃
〔 〃 〕	27	〃	Ⅳ-2	30	×	〃 〃

比較CD: 3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-アニリン硫酸塩

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明により、色素画像の分光吸収特性がシャープなハロゲン化銀カラー写真感光材料が得られ、かつ、網点再現性が向上した。

その結果、カラーブルーフ用としての写真特性を有したハロゲン化銀カラー写真感光材料が得られる。

出 願 人      コニカ株式会社